

PCT

世界知財機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 H01M 8/06, 8/04	A1	(11) 国際公開番号 WO98/00878
		(43) 国際公開日 1998年1月8日(08.01.98)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02288</p> <p>(22) 国際出願日 1997年7月2日(02.07.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <p>特願平8/172246 1996年7月2日(02.07.96) JP</p> <p>特願平8/184353 1996年7月15日(15.07.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下电工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 工藤 均(KUDO, Hitoshi)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市出口4丁目32-8 Osaka, (JP) 山鹿範行(YAMAGA, Noriyuki)[JP/JP] 〒573 大阪府枚方市香里ヶ丘2丁目2-A03-401 Osaka, (JP) 品川幹夫(SHINAGAWA, Mikio)[JP/JP] 〒572 大阪府寝屋川市三井が丘4丁目4-78-201 Osaka, (JP) 安達淳治(ADACHI, Junji)[JP/JP] 〒534 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目5-6-903 Osaka, (JP)</p>		<p>徳永嘉則(TOKUNAGA, Yoshinori)[JP/JP] 〒565 大阪府豊中市新千里東町2-7 C28-820 Osaka, (JP)</p> <p>中村 透(NAKAMURA, Toru)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字三ツ島640-2 Osaka, (JP)</p> <p>橋本 登(HASHIMOTO, Noboru)[JP/JP] 〒565 大阪府吹田市千里山西4-13-4 Osaka, (JP)</p> <p>溝淵 学(MIZOBUCHI, Manabu)[JP/JP] 〒657 兵庫県神戸市灘区楠丘町3-11-22 Hyogo, (JP)</p> <p>糸川謙作(KINUGAWA, Kensaku)[JP/JP] 〒575 大阪府四條畷市清瀬中町27-13 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 蔭, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ヨーラ シア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>
<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title: FUEL-CELL POWER GENERATING SYSTEM</p> <p>(54)発明の名称 燃料電池発電システム</p>		
<p>a ... cassette cylinder b ... fuel c ... water d ... hydrogen generator (modifying device) e ... catalytic burning/heating f ... air g ... power generating section (fuel cell) h ... DC output i ... load j ... modified catalyst section l ... shift catalyst section m ... selective oxidation catalyst section n ... separator o ... polymer film p ... electrode composite film</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A system for generating electric power by using fuel cells in which a hydrogen gas in a modified gas and oxygen in the air is reacted, by using a portable butane gas cylinder containing butane gas as fuel, using part of the butane gas as a fuel gas, and generating the modified gas containing the hydrogen gas by causing a reaction between the remaining butane gas and water in a modifying device. The system is provided with a means which adjusts the gasified amount of butane from the butane gas cylinder and a butane gas flow rate adjusting means installed in the flow passage for supplying the butane gas from the cylinder to the modifying device. The system is portable.</p>		

(57) 要約

燃料としてのブタンガスを収納する可搬型ブタンガスボンベを使用し、ブタンガスの一部を燃料ガスとして用い、残りのブタンガスと水とを改質装置で反応させて水素ガスを含む改質ガスを生成させ、上記改質ガス中の水素ガスと空気中の酸素ガスとから燃料電池を用い、発電するシステムであって、上記ブタンガスボンベからのブタンガス気化量を調節する手段と、上記ブタンガスボンベから上記改質装置にブタンガスを供給する流路に設けられるブタンガス流量調節手段とを備え、可搬型であることを特徴とする。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英國	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	ベルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルガリア・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	メキシコ	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NL	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	オランダ	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スードン		
EE	エストニア	LK	スリランカ		スウェーデン		

## 明細書

## 燃料電池発電システム

## 技術分野

本発明は可搬型、特に市販ブタンガスカセットボンベが利用可能な可搬型燃料電池発電システムに関するものである。

## 背景技術

燃料電池とは主として水素と酸素、あるいは天然ガス等を改質して得られる水素リッチな改質ガスと空気とを夫々燃料極および酸素極に導入し、この一対の電極間で電気化学反応に基づく発電を行うものであり、エネルギー効率の高い発電システムとして知られている。そこで、この燃料電池を利用した可搬型発電システムが提案されている。

特開平5-190196号には、ボンベ内の水素吸蔵合金に吸収させた水素を使用して水素酸素燃料電池を作動させるポータブル電源が提案されているが、水素吸蔵合金を収納したボンベの価格が高く、汎用性に問題があるだけでなく、そのボンベの重量が大きく、ポータブル電源としては可搬性に問題がある。

特開平6-310166号では、水素に代えて、メタノール水溶液を高圧で封入した燃料ボンベを使用し、この燃料ボンベから噴出されるメタノール水溶液を水素主成分ガスに改質する燃料改質装置と、この水素主成分ガスを燃料として発電を行う燃料電池と、これらを収納する箱体とからなる可搬型燃料電池電源が提案されている。しかしながら、メタノール水溶液を高圧で封入した燃料ボンベは高い耐圧ボンベを必要とし、可搬型に適

しないだけでなく、市販されていないため、汎用性に欠ける難点がある。

そのため、可搬型発電システムとしてはガソリンエンジン発電システムが汎用されているのが現状であるが、数百ワットの発電能力の小型のものではその発電効率が10%以下と低いのが難点である。

### 発明の概要

そこで、発電効率の高い燃料電池を用い、しかも燃料源として市販される携帯ガスボンベとしてブタンガスボンベが使用できる汎用性に優れた可搬型燃料電池の提供が望まれる。しかしながら、数々の解決すべき課題が存在する。

1) ブタンガスの改質は600°C以上の高温で行うのが好ましく、メタノールの改質(220~270°C)に比して極めて高温であるなど、水蒸気改質方式での温度レベルが異なる。他方、炭化水素系燃料である天然ガスの改質方法の適用が検討されるが、大型プラントにおける天然ガスの改質方法をそのまま、採用することができず、特に、可搬型に適する小型改質器の提供が困難である。

2) ブタンガスボンベを使用すると、周囲温度の影響を受けやすく、負荷に応じて所定量のブタンガスを改質器に、ひいては所定量の改質ガスを燃料電池に供給して所望量の発電量を得ることが困難である。

3) 燃料電池としては可搬型の場合、リン酸型燃料電池よりも、固体高分子型燃料電池が好ましいが、この場合、改質ガス中のCO濃度を数10 ppmオーダまで低減する必要があり、改質器の特にCO酸化部の操作条件が厳しくなる。

本発明は上記課題を解決し、汎用性の高いブタンガスボンベを使用し、発電効率の高い可搬型燃料電池の発電システムを提供することを目的とす

る。

本発明は、別途出願（1997年6月30日）した改質器の発明を契機として完成されたものであり、

燃料としてのブタンガスを収納する可搬型ブタンガスボンベと、該ボンベからのブタンガスの一部を燃料ガスとし、残りのブタンガスと水とを水蒸気改質反応させて水素ガスを含む改質ガスを生成する可搬型改質器と、上記改質ガス中の水素ガスと空気中の酸素ガスとから発電する可搬型燃料電池と、上記ブタンガスボンベからのブタンガス気化量を調節する手段と、上記ブタンガスボンベから上記改質器にブタンガスを供給する流路に設けられるブタンガス流量調節手段とからなる可搬型燃料電池発電システムにある。

本発明によれば、図9のシステム原理図に示すように、カセットボンベからのブタンガスと水蒸気とから改質器でブタンガスの水蒸気改質反応を行い、水素を主成分とする改質ガスを生成し、燃料電池セルで水素と酸素を反応させて直流電流を得、これを、またはインバータで交流に変換し、負荷に供給するようになっている。数百ワットの小型発電システムであっても20%以上と高い発電効率を達成することができ、ガソリンエンジン方式の略3倍のエネルギー効率を達成することができる。

上記ブタンガスボンベから改質器に至る流路は改質用ブタンガスを供給する流路と改質器の燃料用ブタンガスを供給する流路からなり、ブタンガスの一部を燃料用として使用し、残りのブタンガスの改質のための熱源として使用し、高い改質温度を得ることができるようにになっているのが好ましい。

本発明の好ましい発電システムの形態では連続運転ができるように、上記ブタンガスボンベを2以上備え、ボンベ交換時でもガス流を常に供給で

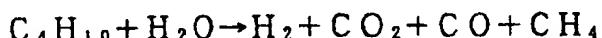
きるようになることができる。

上記ブタンガスボンベはそのブタンガス気化量を調節する手段が設けられる。ブタンガスの気化は減圧および／または加熱によって行うことができる。加熱はボンベを直接または間接的に加熱することによって行われ、電気ヒータ、燃料電池からの排熱を利用する手段および改質器からの排熱を利用する手段からなる群から選ばれるのがよい。これにより、ボンベの温度を調節し、ブタンガス気化量を調節することができる。

上記ブタンガスの気化量の調節を行うだけでは、必要量のガス流量を確保するのは難しい。そこで、上記ブタンガス流量調整手段が設けられるが、圧力調整器と流量調整バルブとから構成されるのが好ましい。

ブタンガスボンベから供給されるブタンガスには硫黄成分が含まれ、上記改質器の触媒を劣化させやすいので、脱硫するのが好ましい。したがって、本発明の好ましい実施形態では上記改質用ブタンガスを供給する流路に脱硫器が設られる。脱硫効率を上げるために一旦硫黄成分を硫化水素に変え、脱硫器に吸着させるのが好ましい。したがって、本発明の好ましい実施形態では脱硫器が改質用ブタンガスに水素を添加する水添触媒部を備える。

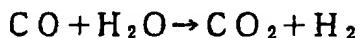
ブタンガスの水蒸気改質反応ではまず、水蒸気とブタンガスとの混合気をニッケルまたはルテニウム系等の触媒を使用し、600°C以上の温度で次のように反応させる。なお、ニッケル系触媒の場合、S/C = 2以下では触媒劣化が起こるが、ルテニウム系触媒ではS/C = 2以下でも触媒劣化が起こりにくい。



上記改質反応部は600°C以上でS/C 2.5以上、好ましくは3前後で運転されるのが好ましい。2.5以下（天然ガスを水蒸気改質する大型

プラントの場合) よりエネルギー効率はやや悪くなるが触媒耐久性を確保することができるからである(図10参照)。

次いで約220~280°Cで銅亜鉛系触媒からなるシフト触媒部で、一酸化炭素と水蒸気を反応させる。



通常、一酸化炭素濃度を1%以下にすることを目標とする。

さらに白金またはルテニウム系触媒からなる選択酸化触媒部で一酸化炭素を選択的に酸化し、一酸化炭素濃度を低減させる。通常、50 ppm以下を目標値とする。白金系触媒の場合、反応温度の調整は極めて厳格に行う必要があるが、ルテニウム系の場合、約120~180°Cの比較的広い温度範囲で一酸化炭素の選択酸化が行えるので好ましい。

上記改質器は可搬型の小型である必要があるが、効率よく水蒸気改質を行うには、正確な温度制御が重要であり、改質反応部、シフト反応部およびCO酸化部を独立して形成し、一体化した改質器であるのが好ましい。改質器の種々の形態については別出願(1997年6月30日)に詳しく説明されている。

上記改質反応部で使用されるRu/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはRu/ZrO<sub>2</sub>触媒は担体を塩化ルテニウム溶液に浸漬し、塩化ルテニウムを含浸させ、乾燥後、還元剤としてヒドラジンまたは水素ガスを使用し、還元させ、水洗乾燥して製造することができる。これらの触媒はNi/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に比して改質触媒性能が高い(図11参照)。

上記CO酸化部は量論比(改質ガス中の理論CO酸化空気量/使用空気量)3~10で運転されるのが好ましい。CO酸化効率が高いからであり(図12参照)、3以下では水素の酸化に酸素が消費されてCO濃度が低減しない。また、上記CO酸化部がRu/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を備え、120~

180°Cで運転されるのがよい。白金系触媒に比して酸化温度範囲が広く制御が容易であるからである。

上記改質器からの改質ガス中の水分、燃料電池からの排出改質ガス、排出空気中の水分、および／または燃焼ガス中の水分は回収し、改質用水としてリサイクルするのが好ましい。その場合、上記リサイクル水を濾過するフィルタ、浄化するイオン交換器および貯水する水タンクを備えるのがよい。

上記燃料電池の電気出力を負荷により変動しないようにインバータおよびコンバータを介して出力する電気経路を備えるが、この電気経路にレギュレータを介して接続する二次電池を備えるのがよい。始動時の電源としてまたは急激な負荷変動に対応することができるからである。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の第1の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図2は本発明の第2の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図3は本発明の第3の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図4は本発明の第4の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図5は本発明の第5の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図6は本発明の第6の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図7は本発明の第7の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図8は本発明の他の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。

図9は本発明の発電システムの原理図である。

図10はブタンガス改質におけるS/Cに対する改質ガス率の変化を示すグラフである。

図11はルテニウム改質触媒の性能を示す空間速度に対する改質ガス量の変化を示すグラフである。

図12はCO酸化性能を示す化学量論量に対する酸化後のCO濃度を示すグラフである。

図13は本発明の発電システムの配置概要図である。

図14は本発明の最適実施態様を示すフロー図である。

図15はカセットボンベの他の2種の加熱方式A、Bを示す概要図である。

図16は改質用ブタンガスの他の脱硫方式を示す概要図である。

### 発明を実施するための最良の実施形態

以下、本発明を詳細に説明する。

第1の燃料電池発電システムの実施の形態を図に基づいて説明する。図1は本発明の第1の実施の形態に係る燃料発電システムの構成を模式的に示した概略図である。上記燃料電池発電システムは、図1に示す如く、ケース20内に、ブタンガスを燃料電池12に供給する燃料供給装置11、及び、発電が行われる燃料電池12を有する。

本発明の特徴は、原燃料としてブタンガスを用い、このブタンガスを供

給源としてブタンが詰められた可搬型のブタンガスボンベ（カセットボンベ）1を上記燃料供給装置11に備える点にある。上記ブタンガスボンベ1はカセット式等の小型化が可能であり、水素ガス等と比較して取り扱いが容易である。上記ブタンガスボンベ1としては、例えば、JIS-S-2148に規定されるカセットこんろ用燃料容器等が挙げられる。さらに、上記燃料供給装置11はブタンガスボンベ1を取り付ける取着具2、及び、取着したブタンガスボンベ1から導入されたブタンを減圧し、気化する気化器3を備える。かかる気化器3と協同して又は単独でブタンガス気化量を調節する手段が、燃料供給装置に設けられてよい。その詳細は図14および図15において後述する。なお、上記気化器3は形式を特に限定しないが、ブタンをガス状として後工程の改質器4に供給するものであり、後述するようにJIS-S-2148に規定のブタンガスカセットボンベを水平に設置する場合は特に気化器3を必要としない。

上記取着具2ではブタンガスボンベ1の取り付け、及び、取り外しが自在にできるようになっている。従って、ボンベのブタンガスがなくなったらブタンガスボンベ1を何度も交換すれば、必要量のブタンガスを供給することができる。上記気化器3と燃料電池12との間にはブタンガス流量調節手段が設けられる。上記燃料電池12は、改質反応を行う改質器4、改質器4で生成されたガスのCOを低減するCO除去器5、及び、燃料電池本体6を備える。上記改質器4はブタンガスと水蒸気となった水を、改質触媒を用いて水蒸気改質反応させて、水素に富む改質ガスを生成するものである。上記改質触媒としては、担体に金属を担持したものが挙げられる。担持金属としては、ルテニウム、ロジウム、ニッケル等が挙げられる。なかでも、ルテニウムまたはロジウムのうち少なくとも1つの担持金属を担体に担持した改質触媒は、ニッケル等の担持金属を担持した改質触

媒に比較して触媒活性が高くなるので、改質器4を小型にすることが可能となる点で好ましい。さらに、上記ルテニウムまたはロジウムを担持した改質触媒を用いた改質器4は、小型でも長期間改質触媒の機能を維持できる点で好ましい。上記担持金属を担持する担体としては、ジルコニアやアルミナが適しているが、他にシリカゲル、活性アルミナ、チタニア、コーチェライト、ゼオライト、モルデナイト、シリカゲル、活性炭等を用いたものでもよい。上記改質器4で生成された改質ガスには水素と共に、微量の二酸化炭素、メタンガス、一酸化炭素(CO)も生成される。

上記改質器4に連接してCO除去器5を備える。CO除去器5は改質ガス中の一酸化炭素の濃度を低減するものである。本システムにあっては、一酸化炭素は燃料電池本体6の電極として汎用される白金触媒などに対し触媒毒となるため、低減する必要がある。上記CO除去器5の構成としては、触媒を用いて一酸化炭素を低減するCOシフト器と一酸化炭素を酸化させるCO酸化除去器と組み合わせた構成、あるいは、COシフト器とメタンにシフトするメタネーション器との組み合わせた構成が例示される。上記COシフト器に用いる触媒は、担持金属に鉄、クロム、銅、亜鉛等が挙げられ、担体にアルミナ系のものが挙げられる。上記CO酸化除去器はCOシフト器で一酸化炭素を低減した改質ガスにさらに酸素もしくは空気を混合し、白金、ルテニウム等を担持金属としたアルミナ系の担体からなる触媒によって反応させて、一層の一酸化炭素濃度を低減するのがよい。また、上記メタネーション器はCOシフト器を通過した改質ガス中の一酸化炭素と水素を、ニッケル、パラジウム、ロジウム等を担持金属としたアルミナ系の担体からなる触媒によって反応させて、メタンに逆シフトさせることで一酸化炭素濃度を低減する。

上記CO除去器5を通過した改質ガスは燃料電池本体6に供給される。

燃料電池本体 6 の燃料極（負極）に改質ガス中の水素が導入され、他の酸素極（正極）に空気中の酸素が導入され、これら燃料極（負極）と酸素極（正極）間で電気反応に基づく発電が行われる。上記燃料電池本体 6 は、リン酸型燃料電池、固体高分子型燃料電池等が例示され、なかでも、固体高分子膜を介して、上記改質ガス中の水素が導入される燃料極と酸素が導入される酸素極を有する固体高分子型は 70 ~ 80 °C 以下と低温でも作動するので、設置場所等に拘束が少なく、携帯用の燃料電池としては好ましい。

上記燃料電池本体 6 で発電された電気出力は、直流電力として取り出すことができる。上記燃料電池発電システムは、インバータ 21 を備え、直流と直流、または直流と交流の変換を安定して行い、上記直流電力を使用し易い所定の形式で安定した形で取り出している。上記インバータ 21 により、一般の商用交流電気と同様に交流 100 V で出力したり、直流 12 V で出力したりすることができる。上記燃料電池発電システムは原燃料に取扱いが容易な可搬型のブタンガスボンベ 1 を使用し、取着具 2 に取り付けることで、必要量に応じたブタンガスを供給できるため、システムを収容したケースの小型軽量化及び移動が容易にできる。また、CO 除去器 5 を備えるので、発電効率を高く維持できる。

第 2 の実施の形態を図 2 に示す。上記燃料供給装置 11 及び燃料電池 12 が一人で持ち運び可能とするため、これらを収容したケース 20 に運搬用のハンドル 22、車輪 23 およびバンドを備える。上記燃料電池発電システム自体の小型化と共にこれらを具備することにより容易に運搬できる。なお、燃料電池発電システムは始動するために電力を必要とするので、屋外等で使用する場合、自力で始動できる程度のバッテリーを内蔵（図示せず）していることが望ましい。

第3の実施の形態を図3に示す。図3は本発明の第3の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。以下の燃料電池発電システムは上述の燃料電池発電システムと異なる点のみ説明する。上記燃料電池発電システムは、カセット式のブタンガスボンベ1、1を2個併設できる取着具2を備えている。ブタンガスボンベ1を1本で作動する場合、ボンベ内のブタンガスを使い切ったところで交換をする必要があるが、この際に一時的にブタンガスの供給が絶たれる。そのため、発電も停止することになる。上記ブタンガスボンベ1、1を2個併設することにより、一方のブタンガスボンベ1を交換する間は、他方のブタンガスボンベ1からブタンガスを供給することができるため、継続して発電を行うことができる。上記ブタンガスボンベ1にガスがなくなった際は、ブザーやランプ等で表示することが好ましい。なお、上記燃料電池発電システムは併設するブタンガスボンベ1は2個以上であれば、上記実施の形態に限定されない。

第4の実施の形態を図4に示す。上記燃料電池発電システムは、取着具2に取着したブタンガスボンベ1内のブタンガスを一旦貯蔵する構造となっている上記燃料タンク9には通常の作動の際に貯蔵できるようになっている。燃料電池の発電は始動の際に多大のブタンガスを必要とするので、前回使用の際に燃料タンク9に貯蔵したブタンガスを補給する構成となっている。始動の際にブタンガスボンベ1以外からブタンガスを補給されるため、円滑に始動をすることができる。さらに、取着具2に取着するブタンガスボンベ1が1本で、このブタンガスボンベ1を交換する必要が生じた際にも燃料タンク9からブタンガスを補給することができるため、発電を停止することなく、継続できる。

上記燃料タンク9は図4に示すが如く、ブタンガスボンベ1から導入し

た全てのブタンガスが燃料タンク9に一旦貯蔵されるような構造でも、図5に示す第5の実施の形態の如く、燃料タンク9は取着具2と気化器3間の配管に分岐して設置されており、コック26を切替えることで必要分だけ燃料タンク9に貯蔵し、必要を生じた際だけ補給できる構造でもよい。上述の如く、上記燃料電池発電システムは、燃料タンク9に貯蔵したブタンガスにより、燃料電池12に供給するガス量を調整する機能を有するので、可搬型であっても、発電を停止することなく、長時間運転ができる。

次に、第6の実施の形態を図6に示す。上記燃料電池発電システムは、上記燃料供給装置11と燃料電池12がそれぞれ分離できる構成となっている。上記燃料供給装置11と燃料電池12を連接する配管7には接続具8が設けられ、この接続具8を取り外すと燃料供給装置11と燃料電池12に分離され、この接続具8を互いに合致するよう取り付けると配管7が接続され、ブタンガスが流れる。このように、分離することで、燃料供給装置11と燃料電池12が比較的小さく、軽量にできるため、より移動が容易である。なかでも、ブタンガスボンベ1を複数併設したり、燃料タンク9を備える場合は、好ましい。さらに、改質器4の温度が、例えば、部分的に500℃以上の高温となる場合もあるので、ブタンガスボンベ1、あるいは、燃料タンク9から熱的に隔離することができる。また、これを熱源として後述するように有効利用することもできる。

次に、第7の実施の形態を図7に示す。図7は本発明の第7の実施の形態に係る燃料電池発電システムの構成を模式的に示した概略図である。上記燃料電池発電システムは、CO除去器5と燃料電池本体6の間に、最小限の大きさで水素を貯蔵する水素貯蔵器10を通過する経路を有する。上記水素貯蔵器10としては、例えば、水素合金タンク、水素ボンベが挙げられる。上記水素貯蔵器10にポンプ等の補助動力であらかじめ水素を備

蓄しておくことにより、燃料電池発電システムを始動した直後に水素貯蔵器10に貯蔵された水素が、CO除去器5を通過してきた改質ガスに補給されるので、迅速に発電ができる。さらに、始動の際の改質器4の負担を軽減するので、改質器4の運転を安定させることができる。なお、作動中はCO除去器5を通過した改質ガスを直後燃料電池本体6に導入するようになる。また、作動中に改質ガス中の水素を溜ておき、次の始動時に利用することもできる。

なお、本発明の燃料電池発電システムにあっては、ブタンガスと反応する水を供給する装置や方法は特に限定しないが、例えば、図8に示す如く、ケース20内に水を貯蔵するタンク24、及び、このタンク24から導入した水を濾過する濾過装置25を内蔵していてもよい。上記濾過装置25としては、イオン交換器、中空紙膜フィルター、活性炭を有するものが挙げられる。

図13は本発明に係る可搬型発電システムの配置概要図、図14はそのシステムフロー図を示す。図面において、101は可搬型ブタンカセットボンベとして例えばJIS-S-2148を用い、燃料電池本体100の上に取り外し可能に2本水平に併置されており、しかも側壁に取り付けられた空気ファン102からの冷却空気を燃料電池本体の内部を通って吸熱された燃料電池の廃熱で所定の温度、20~40℃に温度制御されるようになっている。改質器110からの廃熱を利用する方法として図15A、Bに示す方法を採用することができる。図15Aは改質装置110の排気ガスをダクトDを介してカセットボンベ101に送るようになっており、温度制御用に流路制御板Cが設けてある。図15Bは改質装置110の側壁に受熱部Rを設け、ヒートパイプPを介して放熱部Hに伝熱し、カセットボンベ101を加熱するようになっている。

図14に示す如く、ボンベ101から出るブタンガスは圧力調整器103および流量調整弁104を通って改質装置110に送られる。ブタンガスは通常、燃料用ブタンガスと改質用ブタンガスとに分流されて改質装置110に供給される。すなわち、燃料用ブタンは供給路L<sub>f</sub>を介して燃焼用空気とともに改質装置110の燃焼室111に送られ、バーナー燃焼または触媒燃焼を行う。他方、改質用ブタンガスは供給路L<sub>m</sub>を介して脱硫器105（ZnO系またはCu/Zn系）を通って改質装置110に送られる。図16に示すように改質用ブタンガスの流路に水添触媒部118（Ni-Mo系、Co-Mo系）を設け、シフト触媒部110Bから改質ガスの一部を導くようにしてもよい。ここでは、加圧ポンプ116で加圧し、流量調整弁117で流量を調節後、改質用ブタンガスの流路に導入する。この改質ガス中の水素とブタンガス中の硫黄分が水添触媒部118で硫化水素となり、脱硫器105で吸着されることになる。また、改質装置110にはブタンガスの水蒸気改質のための水が供給路L<sub>w</sub>を介して供給されるようになっている。通常、水蒸気としてブタンガスと混合するため、改質装置110の側壁を通って予熱された後改質装置110に供給される。

改質装置110は改質反応を行う改質触媒部110A、シフト反応をシフト触媒部110B、CO酸化を行う選択酸化触媒部110Cからなり、各々独立して温度制御が可能な反応室を形成しており、改質触媒部110Aは燃焼室111で直接加熱される。シフト触媒部110Bは改質触媒部110Aの上方に位置し、下方からの熱で間接的に加熱される。選択酸化触媒部110Cは、シフト触媒部110Bを取り巻くように形成されており、シフト触媒部110Bからの燃焼排ガスを利用して間接加熱されるようになっている。

上記改質装置110からの改質ガスには水蒸気が含まれている。この水

蒸気は凝縮器107で凝縮させ、トラップ108で回収し、改質ガスは燃料電池本体100に送られる。他方、水分は液送ポンプ112でリサイクルのため、水タンク115に送られるが、フィルタ113およびイオン交換樹脂114を通して処理され、長期間使用可能とする。

上記燃料電池本体100には空気ポンプ106から空気が送られ、上記改質ガス中の水素ガスと空気中の酸素ガスとにより発電が行われる。燃料電池100で使用された後の改質ガスには水素が残留している。これを燃焼させるため、同じく燃料電池本体100から排出される使用後の空気を用いる。

燃焼装置109で使用後の改質ガスと排空気とを燃焼させ、凝縮装置107'を通してトラップ108'で水分を回収し、上記水分と同様、フィルタ113およびイオン交換樹脂114を通して処理され、水タンク115に送られる

燃料電池本体からの電気出力は負荷によって変動するので、インバータ／コンバータ121を介して一定の直流電力または交流電力とするが、この電気経路の途中にレギュレータ119を介して二次電池120を設置する。これによって、始動のとき燃料電池本体100からの電力供給がない場合に、この二次電池120から補機類123に電力を供給することで、始動させることができる。また、運転時には燃料電池本体100からの電力の一部を二次電池120に蓄電しておき、急激な負荷の変動が生じ、燃料電池本体100からの電力供給が低下してもこの二次電池120からの電力補給によって負荷への電力供給を一定にすることができます。

カセットボンベを用いた燃料電池発電システムで、2個以上のカセットボンベを具備するときは改質装置110に供給されるブタンガスはどちらのカセットボンベ101からも同量のブタンガスが流れで同時にブタンガ

スがなくなる恐れがあるので、これを回避するため、各カセットボンベから  
のブタンガス流路中に流路調整器を設けて各カセットボンベの流量に変  
化を与えることにより、カセットボンベ中のブタンガス消費量に変える。  
これによりいずれかのカセットボンベにブタンガスを常時確保するこ  
とができる、燃料電池の連続運転が可能となる。

## 請求の範囲

1. 燃料としてのブタンガスを収納する可搬型ブタンガスボンベと、ブタンガスの一部を燃料ガスとして用い、残りのブタンガスと水とを反応させて水素ガスを含む改質ガスを生成する改質装置と、上記改質ガス中の水素ガスと空気中の酸素ガスとから発電する燃料電池と、上記ブタンガスボンベからのブタンガス気化量を調節する手段と、上記ブタンガスボンベから上記改質装置にブタンガスを供給する流路に設けられるブタンガス流量調節手段とからなる可搬型燃料電池発電システム。
2. 上記ブタンガスボンベから改質装置に至る流路に改質用ブタンガスを供給する流路と改質装置の燃料用ブタンガスを供給する流路を備える請求項1記載の発電システム。
3. 上記ブタンガスボンベを2以上備え、各ガス流路を接続してボンベ切換により連続運転可能とする請求項1記載の発電システム。
4. 上記ブタンガスボンベからのブタンガス気化量を調節する手段が電気ヒータ、燃料電池の排熱を利用する手段および改質装置の排熱を利用する手段からなる群から選ばれる加熱手段を含む請求項1記載の発電システム。
5. 上記ブタンガス流量調整手段が圧力調整器と流量調整バルブとから構成される請求項1記載の発電システム。
6. 上記改質用ブタンガスを供給する流路に脱硫器を設ける請求項1記載の発電システム。
7. 上記脱硫器が改質用ブタンガスに水素を添加する水添触媒部を備える請求項6記載の発電システム。
8. 上記改質装置が独立した改質反応部、シフト反応部およびCO

酸化部を一体化した小型改質装置である請求項1記載の発電システム。

9. 上記改質反応部が600°C以上でS/C 2.5以上で運転される請求項8記載の発電システム。

10. 上記改質反応部がRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を備える請求項8記載の発電システム。

11. 上記CO酸化部が量論比(改質ガス中の理論CO酸化空気量/使用空気量)3~10で運転される請求項8記載の発電システム。

12. 上記改CO酸化部がRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を備え、120~180°Cで運転される請求項8記載の発電システム。

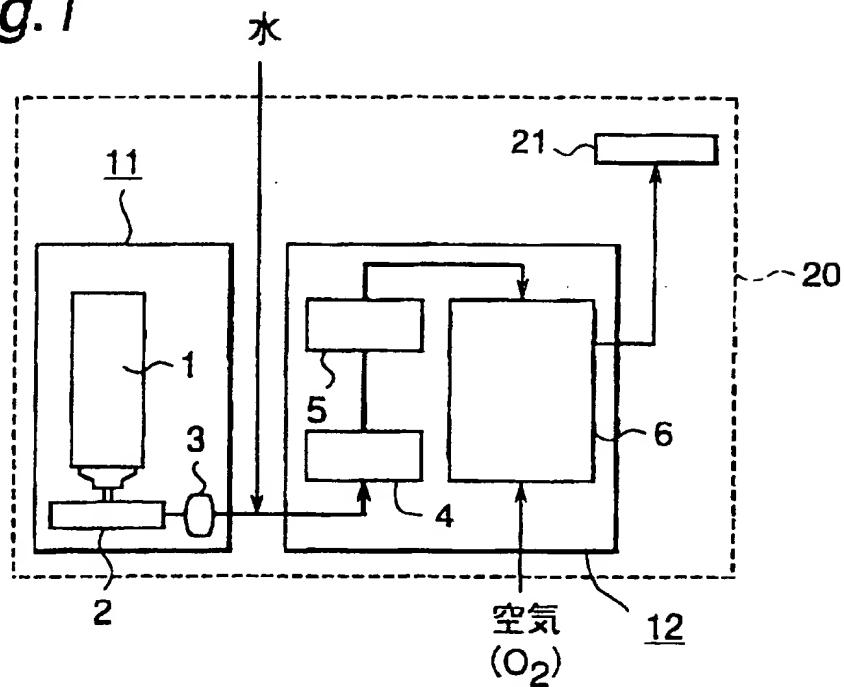
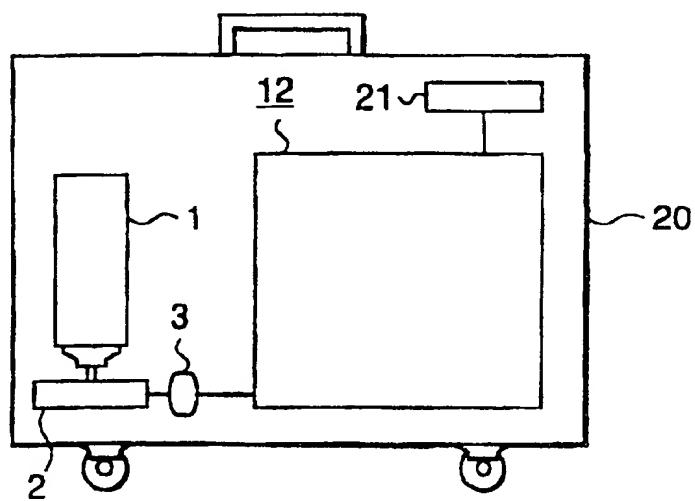
13. 上記改質装置からの改質ガス中の水分、燃料電池からの排出改質ガス、排出空気中の水分、および/または燃焼ガス中の水分を回収し、改質用水としてリサイクルする手段を備える請求項1記載の発電システム。

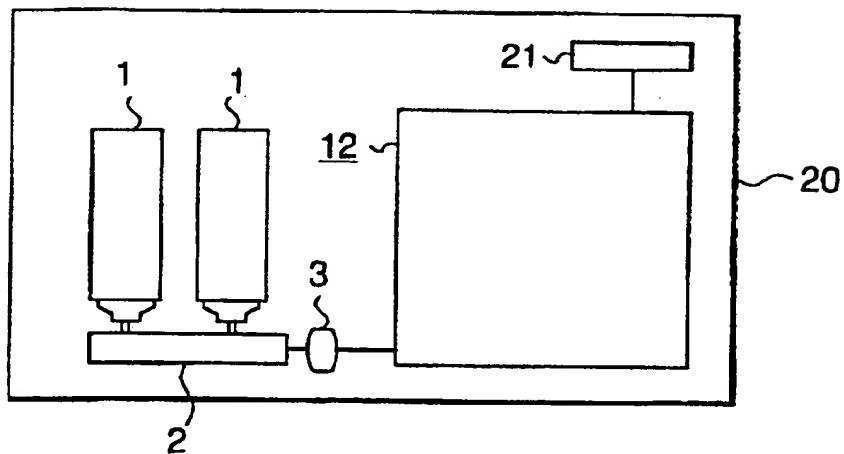
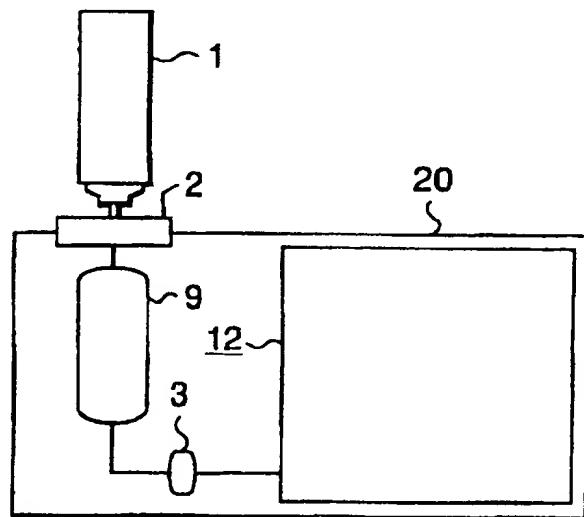
14. 上記リサイクル水を濾過するフィルタ、浄化するイオン交換器および貯水する水タンクを備える請求項13記載の発電システム。

15. 上記燃料電池の電気出力を負荷により変動しないようにインバータおよびコンバータを介して出力する電気経路を備える請求項1記載の発電システム。

16. 上記電気経路にレギュレータを介して接続する二次電池を備える請求項1記載の発電システム。

17. 上記燃料電池が固体高分子膜を介して上記改質ガス中の水素ガスが導入される燃料極と空気中の酸素ガスが導入される酸素極を有する固体高分子型である請求項1記載の発電システム。

*Fig. 1**Fig. 2*

*Fig.3**Fig.4*

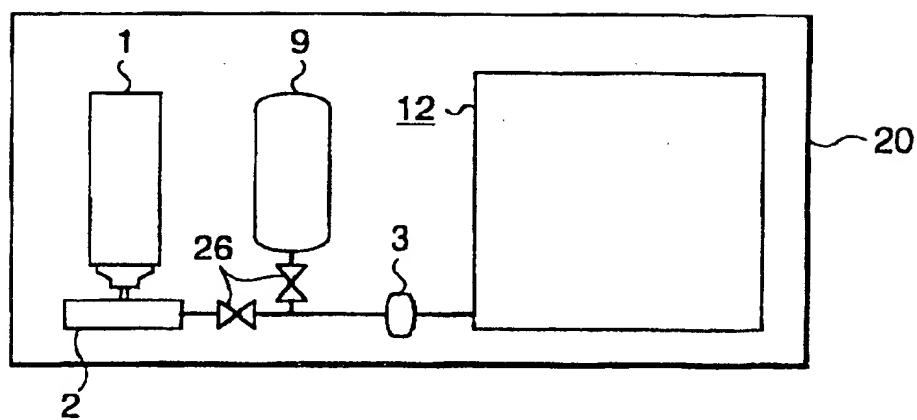
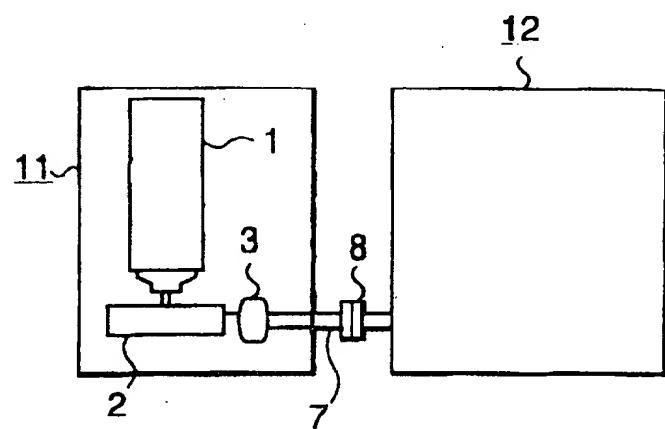
*Fig.5**Fig.6*

Fig.7

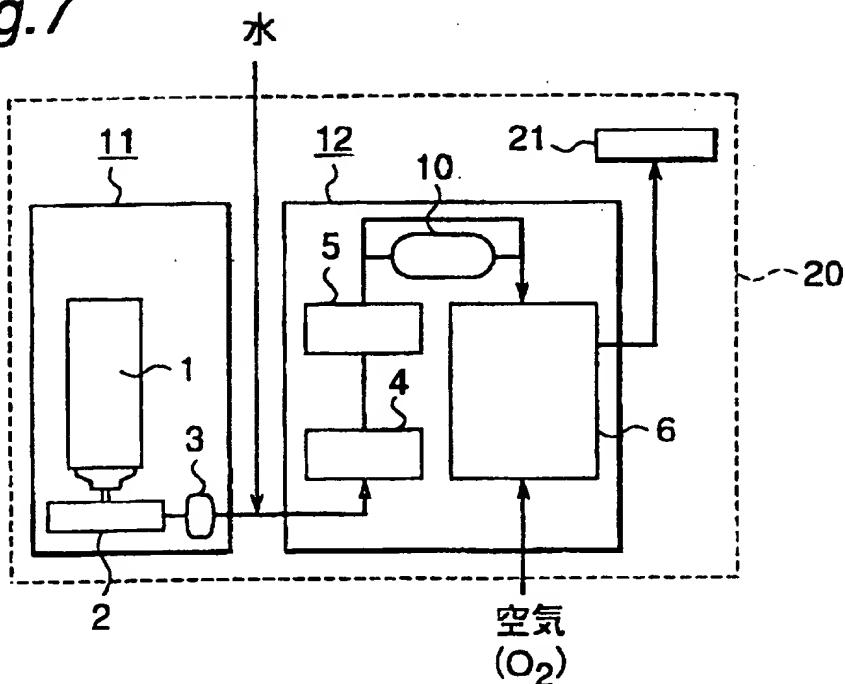


Fig.8

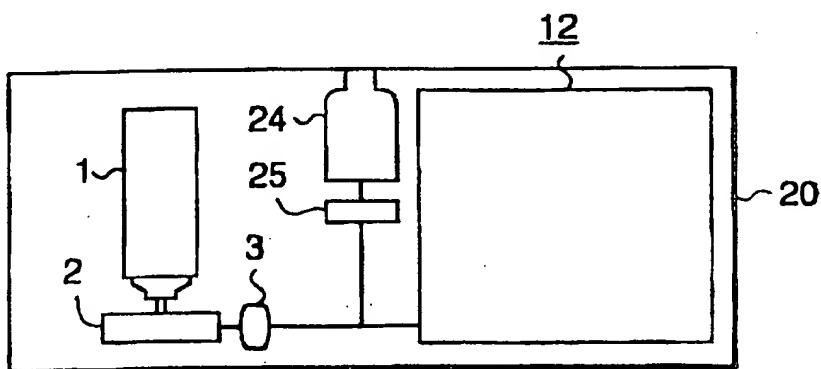
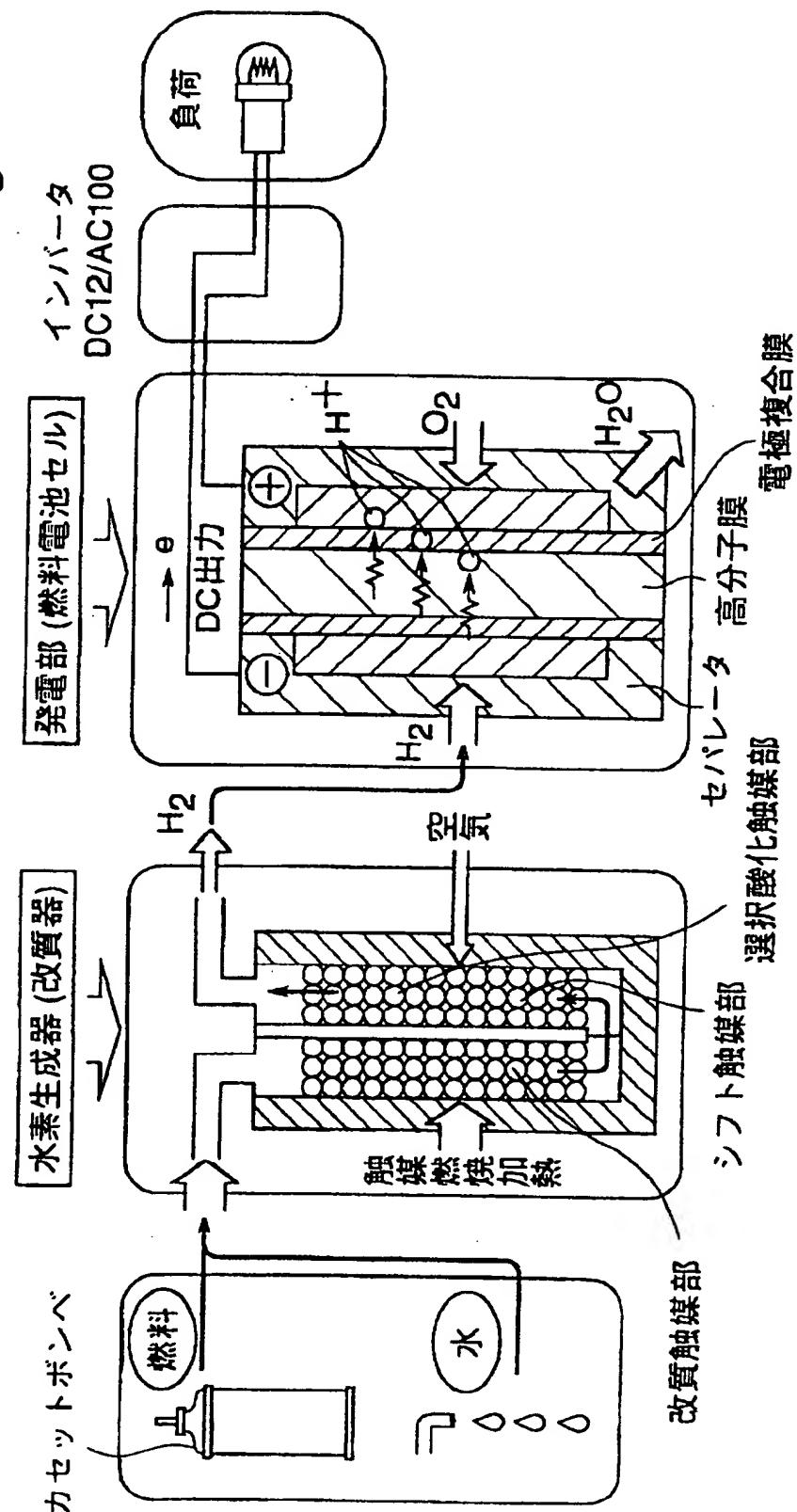


Fig.9



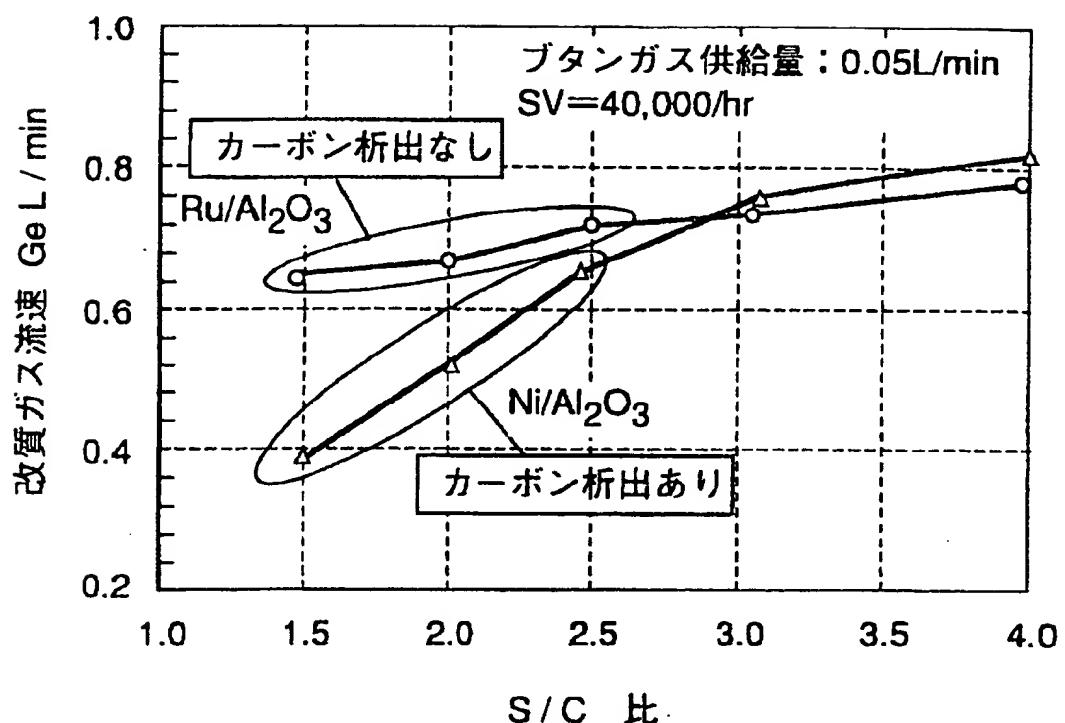
*Fig. 10*

Fig. 11

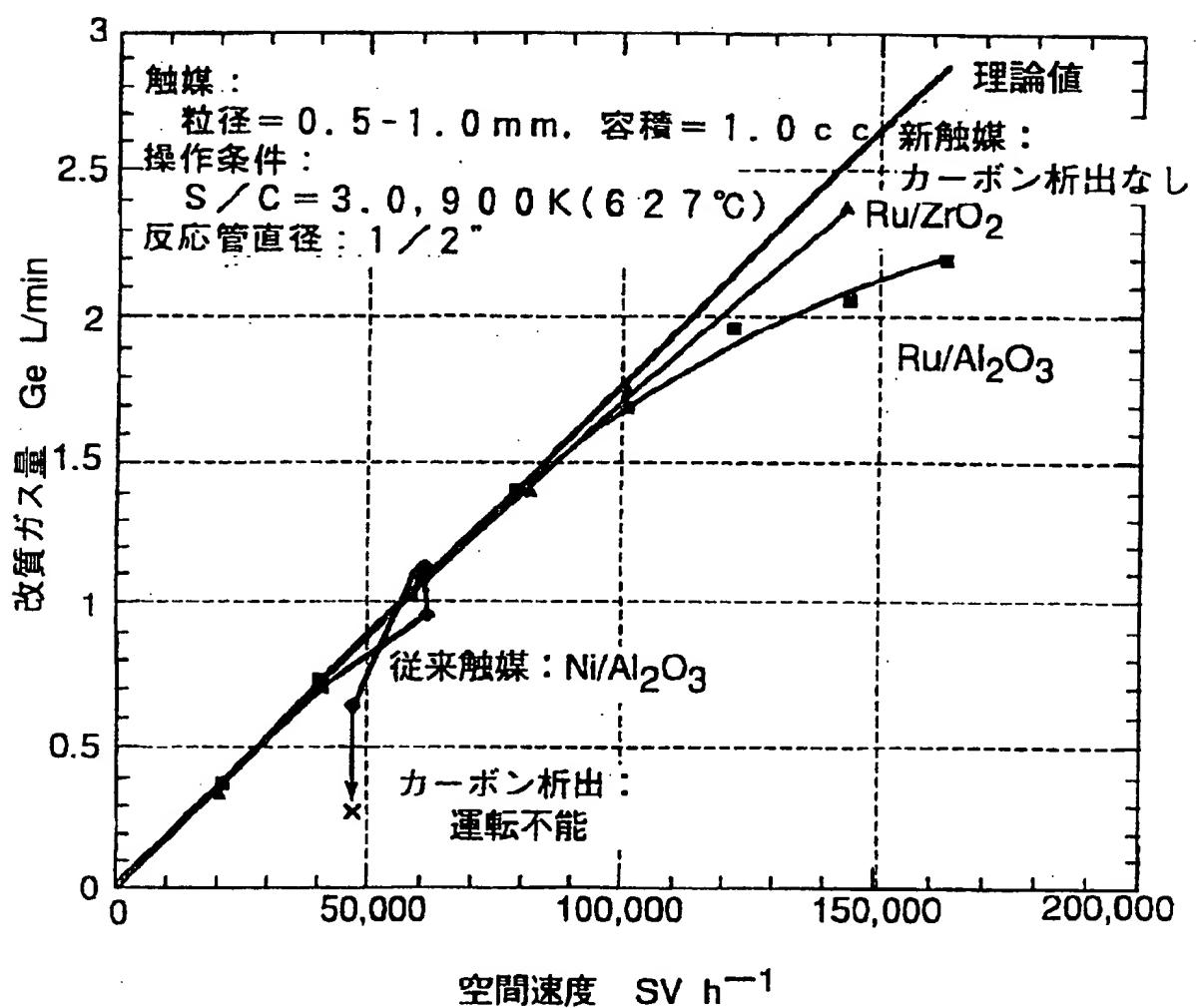
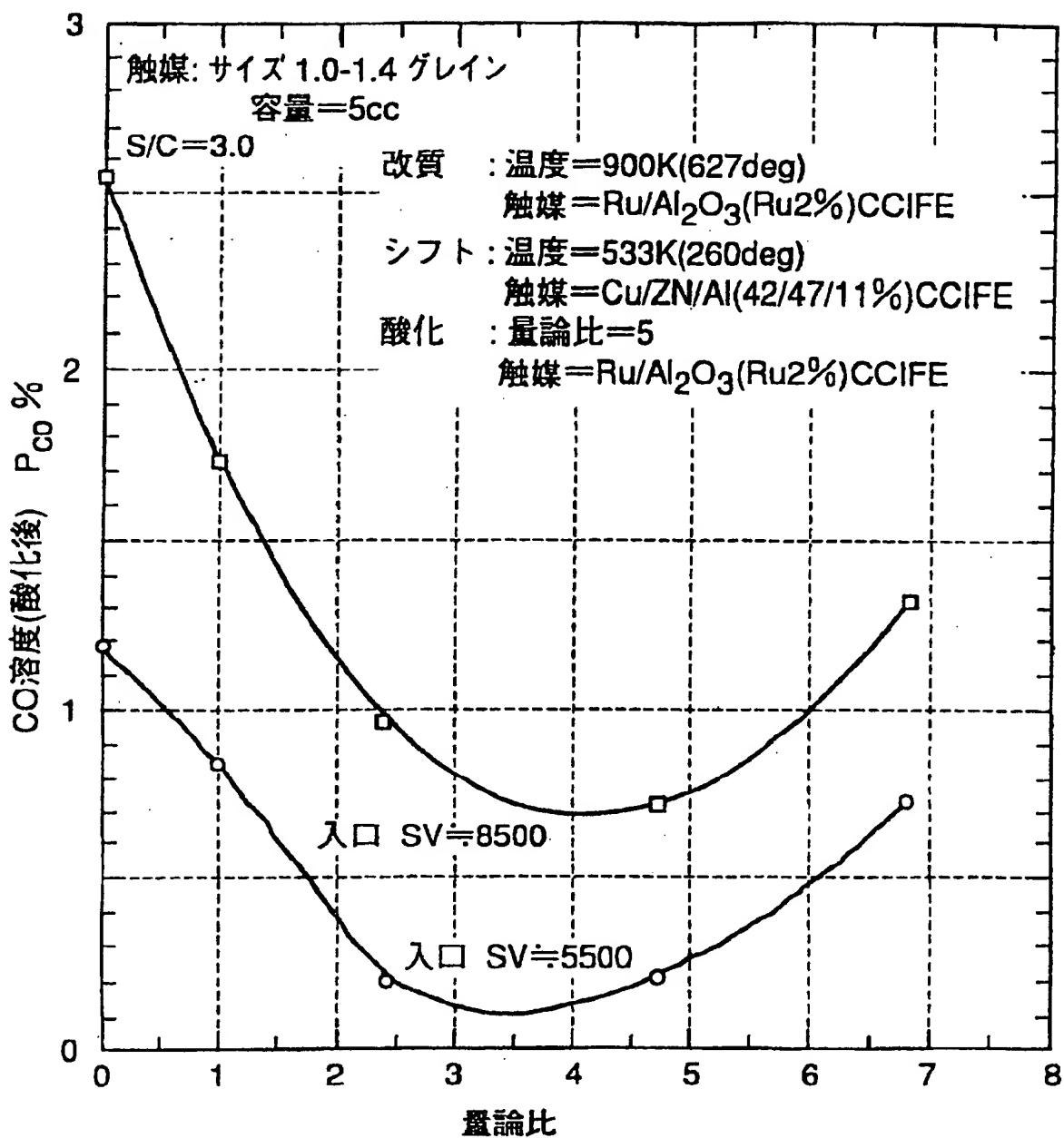


Fig. 12



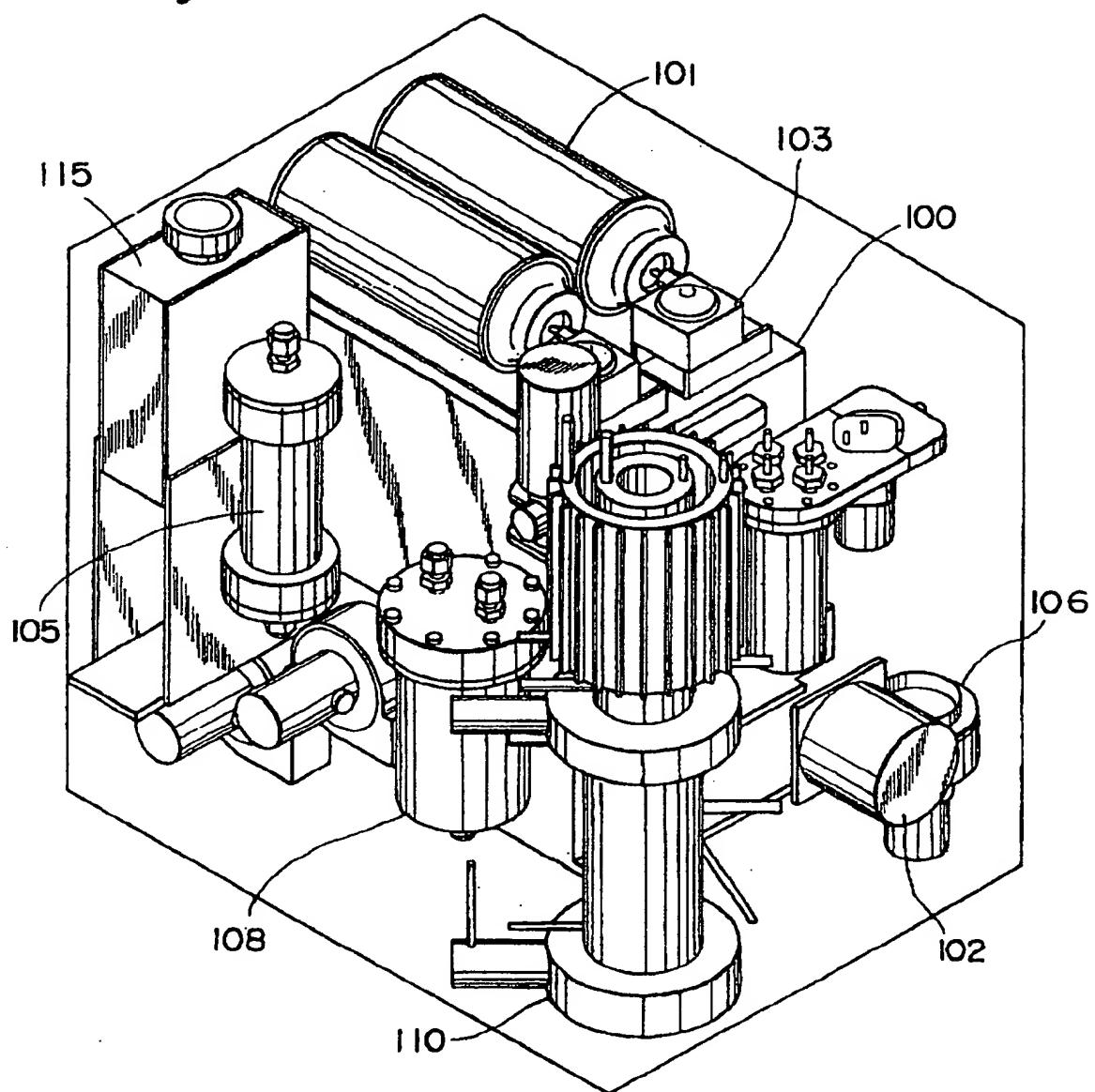
*Fig. 13*

Fig. 14

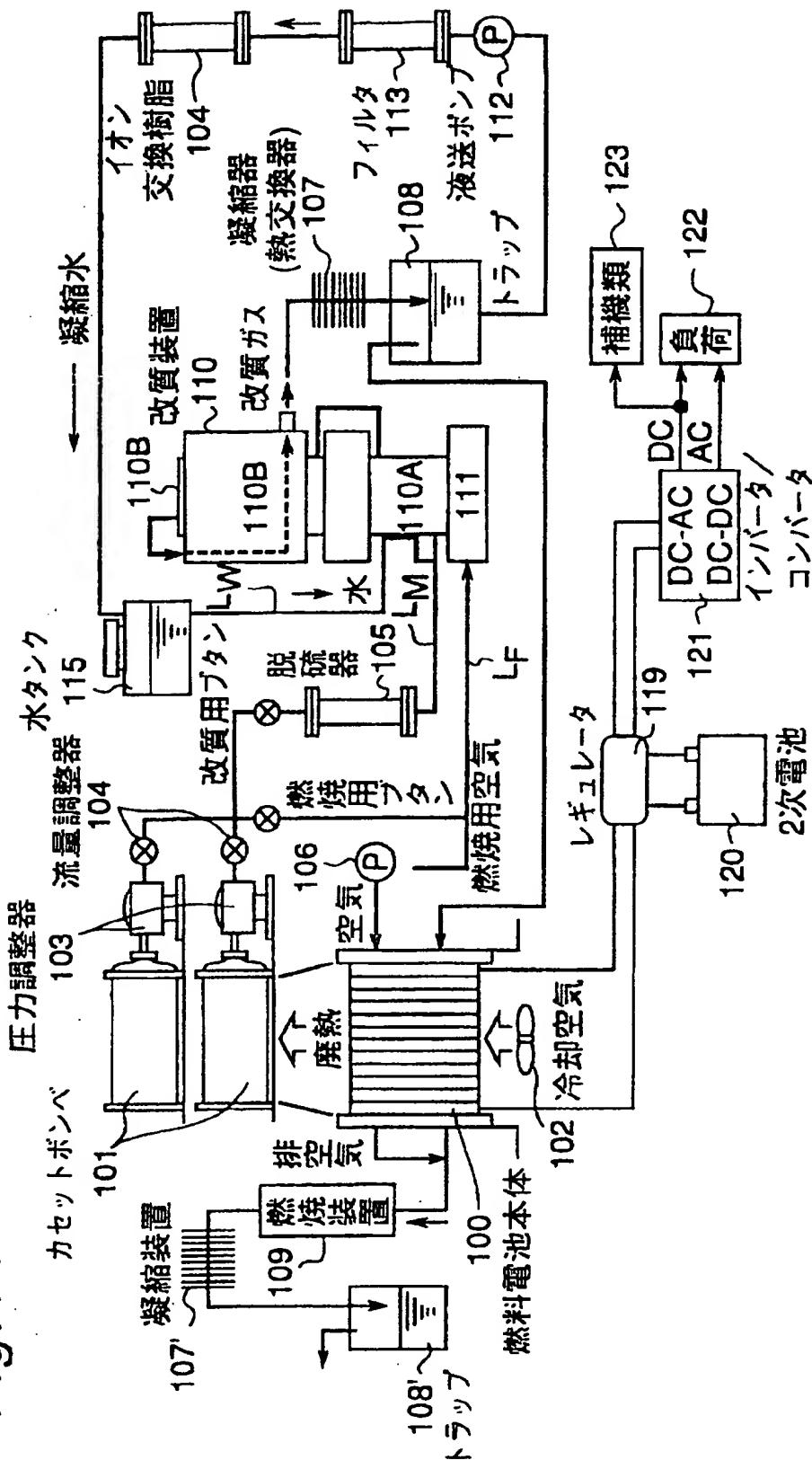


Fig. 15A

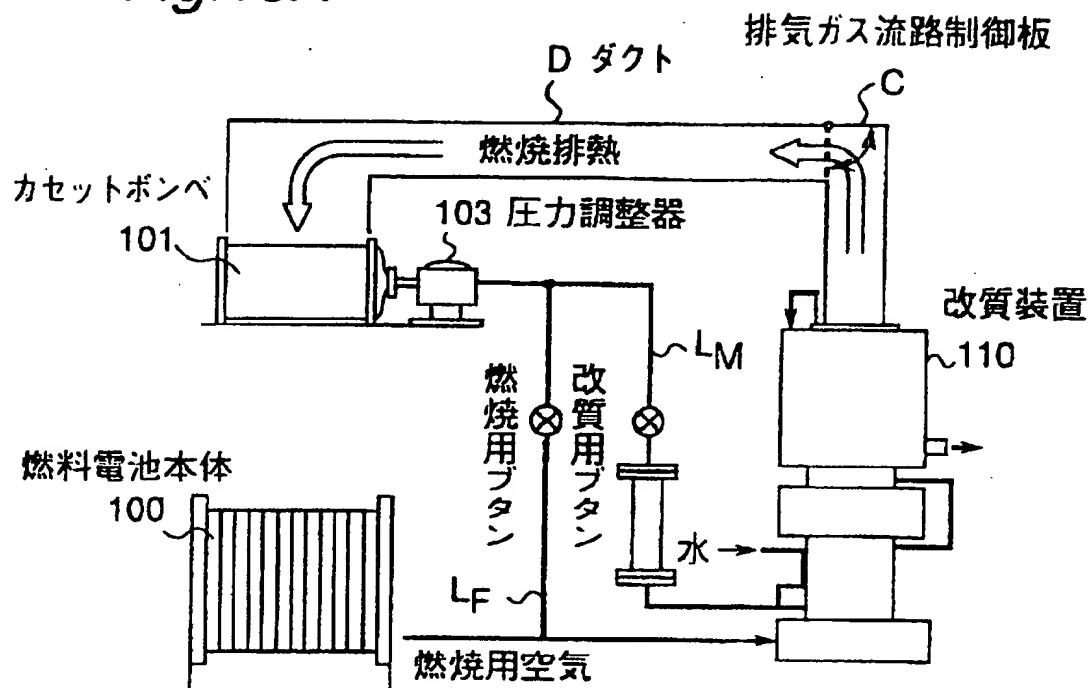


Fig. 15B

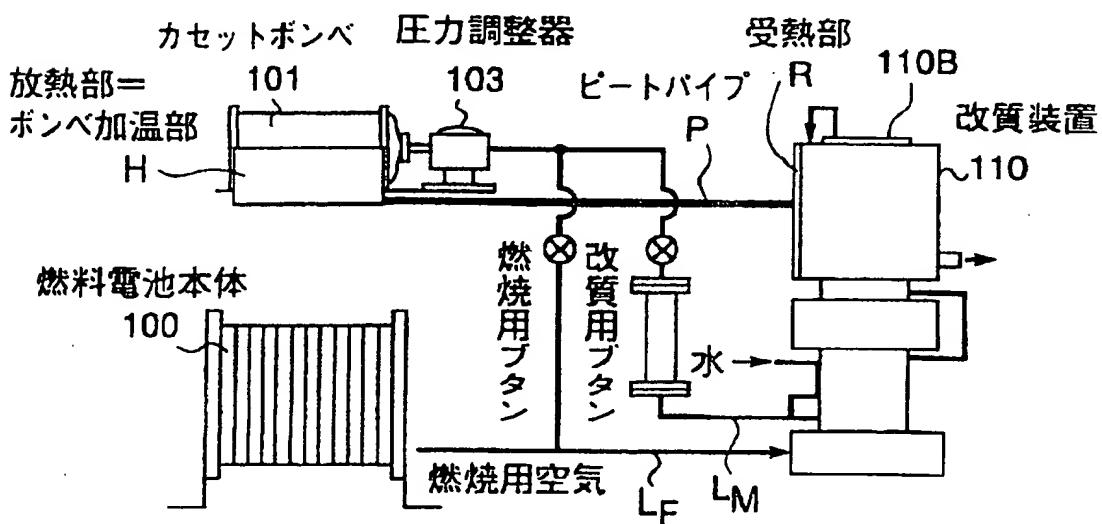
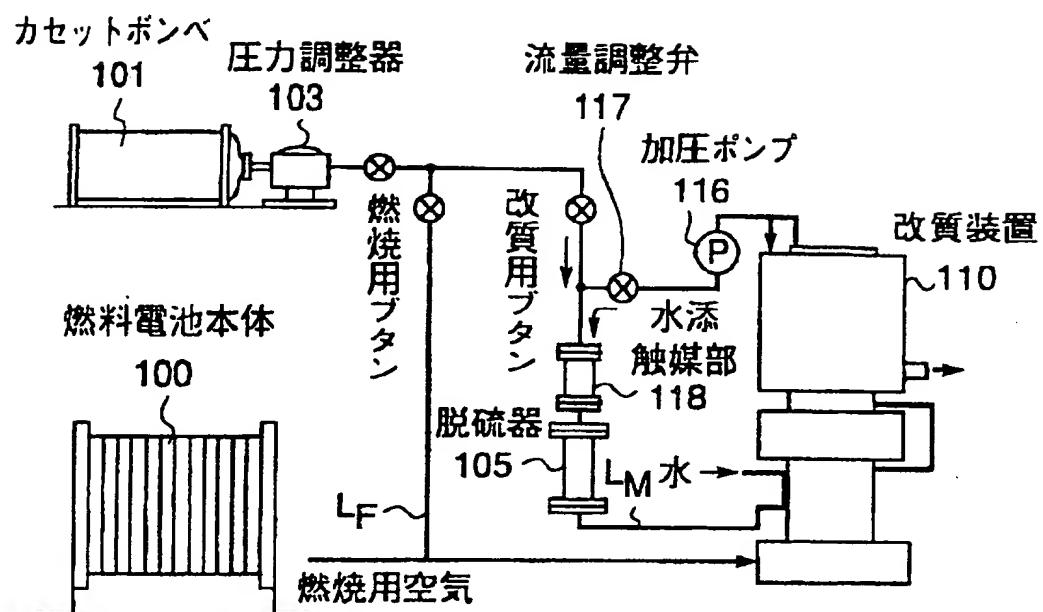


Fig. 16



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01M8/06, H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01M8/06, H01M8/04, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Kohō 1996 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 07-315801, A (Nippon Glass Co., Ltd.), December 5, 1995 (05. 12. 95), Par. Nos. (0006), (0007), (0012); Figs. 1, 2 (Family: none)	1 - 17
Y	JP, 05-260612, A (Hitachi, Ltd.), October 8, 1993 (08. 10. 93), Claim 5; Par. Nos. (0008), (0010), (0012); Fig. 1 (Family: none)	1 - 17
Y	JP, 06-150955, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), May 31, 1994 (31. 05. 94), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	3
Y	JP, 06-015172, A (Tonen Corp.), January 25, 1994 (25. 01. 94), Claim 1; Par. Nos. (0004), (0011), (0021) to (0025) (Family: none)	6-7, 9-10
Y	JP, 06-219704, A (Toshiba Corp.), August 9, 1994 (09. 08. 94),	8 - 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more others such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 30, 1997 (30. 09. 97)

Date of mailing of the international search report

October 7, 1997 (07. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02288

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim 1; Par. Nos. (0002) to (0010); Figs. 1 to 4 (Family: none)	
Y	JP, 05-201702, A (General Motors Corp.), August 10, 1993 (10. 08. 93), Examples 3, 5 & US, 91709563	11 - 12
Y	JP, 05-234611, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), September 10, 1993 (10. 09. 93), Fig. 7 (Family: none)	13 - 14

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01M 8/06  
H01M 8/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01M 8/06  
H01M 8/04  
C01B 3/38

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-1997  
日本国登録実用新案公報 1994-1997  
日本国実用新案登録公報 1996-1997

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 07-315801, A (日本碍子株式会社), 05. 12月. 1995 (05. 12. 95), 【0006】、【0007】、【0012】、第1、2図(ファミーなし)	1~17
Y	JP, 05-260612, A (株式会社日立製作所), 08. 10月. 1993 (08. 10. 93), 特許請求の範囲請求項5、【0008】、【0010】、【0012】、第1図(ファミーなし)	1~17
Y	JP, 06-150955, A (三洋電機株式会社), 31. 5月. 1994 (31. 05. 94), 特許請求の範囲請求項1、第1図(ファミーなし)	3
Y	JP, 06-015172, A (東燃株式会社), 25. 1月. 1994 (25. 01. 94), 特許請求の範囲、【0004】、【0011】、【0021】~【0025】(ファミーなし)	6~7, 9~10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

30. 09. 97

## 国際調査報告の発送日

07.10.97

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

北村 明弘

印

4K 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 06-219704, A (株式会社東芝), 09. 8月. 1994 (09. 08. 94), 特許請求の範囲請求項1、【0002】～【0010】、第1～4図 (ファミーなし)	8-10
Y	JP, 05-201702, A (ゼネル・モーターズ・コーポレーション) 10. 8月. 1993 (10. 08. 93), 実施例3, 5&US91709563	11-12
Y	JP, 05-234611, A (日本電信電話株式会社), 10. 9月. 1993 (10. 09. 93), 第7図 (ファミーなし)	13-14

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images**  
**problems checked, please do not report the**  
**problems to the IFW Image Problem Mailbox**